

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F290/04

C08F299/00 C08F 8/00

C09J155/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99807554. X

[43] 公开日 2001 年 8 月 1 日

[11] 公开号 CN 1306546A

[22] 申请日 1999.6.18 [21] 申请号 99807554. X

[30] 优先权

[32] 1998.6.19 [33] JP [31] 172960/1998

[32] 1998.6.19 [33] JP [31] 172961/1998

[86] 国际申请 PCT/JP99/03275 1999.6.18

[87] 国际公布 WO99/65963 日 1999.12.23

[85] 进入国家阶段日期 2000.12.19

[71] 申请人 钟渊化学工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

[72] 发明人 中川佳树 大野重树

藤田雅幸 北野健一

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 陈文青

权利要求书 3 页 说明书 32 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 支链聚合物的制备方法和聚合物

[57] 摘要

本发明揭示了一种支链聚合物的制备方法,其特征在于使通过游离基聚合反应产生的乙烯基聚合物的大单体聚合,所述的大单体每分子的一个末端基团有可聚合的碳—碳双键。由于所用的大单体是末端基团有可聚合碳—碳双键,如高比例的(甲基)丙烯酰基的乙烯基聚合物,故可容易地合成具有乙烯基聚合物作为支链,常规地难以合成得到的接枝共聚物、星状聚合物、凝胶等。此外,通过活性游离基聚合反应,特别是原子转移游离基聚合反应产生的大单体可很好地调节所得聚合物侧链的分子量。

ISSN 1000-8427 4

权 利 要 求 书

1. 一种支链聚合物的制备方法, 包括使大单体[I]聚合,

5 所述的大单体[I]为乙烯基聚合物, 通过游离基聚合反应得到, 每个分子的末端有一个可聚合的含碳-碳双键的基团。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其中可聚合碳-碳双键由通式(1)表示:



其中 R 表示氢原子或含 1-20 个碳原子的单价有机基团。

10 3. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法, 其中 R 是氢原子或甲基。

4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的制备方法, 其中大单体[I]的主链包含通过活性游离基聚合反应得到的乙烯基聚合物。

5. 根据权利要求 4 所述的制备方法, 其中活性游离基聚合反应是原子转移游离基聚合反应。

15 6. 根据权利要求 5 所述的制备方法, 其中原子转移游离基反应用催化剂进行, 所述的催化剂是中心金属是元素周期表中第 7、8、9、10 或 11 族元素的过渡金属配合物。

7. 根据权利要求 6 所述的制备方法, 其中作为催化剂的金属配合物是选自铜、镍、钨和铁的金属的配合物。

20 8. 根据权利要求 7 所述的制备方法, 其中催化剂金属配合物是铜配合物。

9. 根据权利要求 1-3 任一项所述的制备方法, 其中大单体(I)的主链包含用链转移剂使乙烯基单体聚合得到的乙烯基聚合物。

10. 根据权利要求 1-9 任一项所述的制备方法, 其中大单体(I)的主链是(甲基)丙烯酸类聚合物。

25 11. 根据权利要求 10 所述的制备方法, 其中大单体(I)的聚合物主链是丙烯酸酯聚合物。

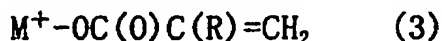
12. 根据权利要求 1-9 任一项所述的制备方法, 其中大单体(I)的主链是苯乙烯型聚合物。

30 13. 根据权利要求 1-12 任一项所述的制备方法, 其中通过使有可游离基聚合的碳-碳双键的化合物取代乙烯基聚合物的末端卤素基团得到大单体(I)。

14. 根据权利要求 13 所述的制备方法, 其中这样得到大单体(I): 使通式(2)表示的有末端卤素基团的乙烯基聚合物与通式(3)表示的化合物反应, 以取代末端卤素基团:

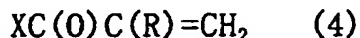


5 其中 R^1 和 R^2 各自表示与乙烯基单体的烯键不饱和基团相连的基团, X 表示氯、溴或碘原子,



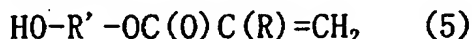
其中 R 表示氢原子或含 1-20 个碳原子的单价有机基团, M^+ 表示碱金属或季铵离子。

10 15. 根据权利要求 1-12 任一项所述的制备方法, 其中这样得到大单体(I): 使末端为羟基的乙烯基聚合物与通式(4)表示的化合物反应:



其中 R 表示氢原子或含 1-20 个碳原子的单价有机基团, X 表示氯、溴原子或羟基。

15 16. 根据权利要求 1-12 所述的制备方法, 其中这样得到大单体(I): 使末端为羟基的乙烯基聚合物与二异氰酸酯化合物反应, 使剩余的异氰酸根合基与通式(5)表示的化合物反应:



20 其中 R 表示氢原子或含 1-20 个碳原子的单价有机基团, R' 表示含 2-20 个碳原子的二价有机基团。

17. 根据权利要求 1-16 任一项所述的制备方法, 其中大单体(I)的数均分子量不低于 3,000。

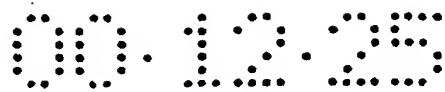
18. 根据权利要求 1-17 任一项所述的制备方法, 其中通过凝胶渗透色谱测定的大单体(I)的重均分子量(M_w)比数均分子量(M_n) (M_w/M_n) 低于 1.8。

25 19. 根据权利要求 1-18 任一项所述的制备方法, 其中大单体(I)的聚合反应以游离基聚合的方式进行。

20. 根据权利要求 19 所述的制备方法, 其中大单体(I)的聚合以活性游离基聚合的方式进行。

30 21. 根据权利要求 20 所述的制备方法, 其中活性游离基聚合是原子转移游离基聚合。

22. 根据权利要求 21 所述的制备方法, 其中原子转移游离基聚合用中心



金属为元素周期表第 7、8、9、10 或 11 族的元素的过渡金属配合物作为催化剂。

23. 根据权利要求 22 所述的制备方法, 其中催化剂金属配合物是选自铜、镍、钨和铁的金属配合物。

5 24. 根据权利要求 23 所述的制备方法, 其中催化剂金属配合物是铜配合物。

25. 根据权利要求 1-18 任一项所述的制备方法, 其中大单体(I)的聚合反应通过活化辐照来引发。

10 26. 根据权利要求 1-18 任一项所述的制备方法, 其中大单体(I)的聚合通过加热引发。

27. 根据权利要求 1-18 任一项所述的制备方法, 其中大单体(I)的聚合反应以阴离子聚合的方式进行。

28. 根据权利要求 1-27 任一项所述的制备方法, 其中大单体(I)得到星状共聚物。

15 29. 根据权利要求 1-27 任一项所述的制备方法, 其中大单体(I)与非大单体(I)的可共聚单体(II)的共聚反应得到接枝共聚物。

30. 根据权利要求 29 所述的制备方法, 其中大单体(I)与单体(II)的重量比为 95:5 到 5: 95。

20 31. 根据权利要求 1-27 任一项所述的制备方法, 其中大单体(I)与每分子含有两个或多个可聚合的碳-碳双键基团的多官能团化合物共聚得到交联聚合物。

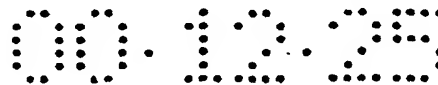
32. 根据权利要求 31 所述的制备方法, 其中每分子有两个或多个可聚合碳-碳双键的多官能团化合物是末端有两个或多个可聚合碳-碳双键基团的聚合物(III)。

25 33. 一种支链聚合物, 它通过权利要求 1-32 任一项所述的方法制备得到。

34. 一种热塑弹性体, 包含权利要求 33 所述的聚合物。

35. 一种抗震性改进剂, 包含权利要求 33 所述的聚合物。

36. 一种压敏粘合剂, 它包含权利要求 33 所述的聚合物。



说明书

支链聚合物的制备方法和聚合物

5 技术背景

本发明涉及通过使乙烯基聚合物基的、末端有可聚合碳-碳双键的大单体 (macromonomer) 聚合而制备支链聚合物的方法。

背景技术

10 在大分子材料领域里人们对于并排具有梳状结构的嵌段共聚物、接枝共聚物都很关注，因为，这些聚合物具有构成链段的特性，这一类可以热塑性弹性体和抗震塑料看出，同时根据它们的微观相分离结构可表现出独特的功能。

接枝聚合物长期用于改性的聚合物。但是，近来成功地合成了具有良好限定结构的聚合物。“大分子单体”的概念是 Milkovich 和他的同事在使这类单体共聚时提出的，现已可能合成具有良好限定结构的梳状结构的聚合物。

另一方面，星形的聚合物具有很容易从其核心辐射延伸出去的线型聚合物臂，它们已知具有各种不同于线型聚合物性能的性能。

粗略地分类，有两种方法能合成星形聚合物。一个方法包括从化合物或
20 聚合物里长出臂聚合物，该化合物或聚合物作为核心，另一个包括首先制备聚合物臂，然后将它们连接在一起以形成星状结构。为了将臂连接在一起，可提及的技术包括使有多个能反应的官能团的化合物与臂聚合物的末端官能基团进行反应，另一技术包括通过聚合制备臂后加入有多个可聚合基团的化合物，再另一技术包括使有末端可聚合的基团的聚合物 (此后称为“大单体”)
25 进行聚合。

这类星状聚合物构成了各种均聚物和共聚物，如聚苯乙烯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚二烯类、聚醚、聚酯和聚硅氧烷。不管使用何种制备方法，为了得到控制的星状结构必须控制聚合反应。因此，在大多数情况下采用阴离子聚合、活性阳离子聚合或缩聚技术。

30 与这些通过上述特别提及的离子聚合或缩聚作用得到的聚合物相反，实践上几乎不采用这些可通过游离基聚合得到并具有星状结构的乙烯基聚合



物。特别是，尚没有成功地开发出任何方法使链延长，或通过大单体分子结合构成一种星状分子。一般来说，乙烯基聚合物具有上述聚醚聚合物、烃聚合物或聚酯聚合物不可能有的特性，如高的耐天候老化和透明性，因此，在其侧链上有烯基或可交联甲硅烷基的这些聚合物能用于高的耐天候老化的涂覆组合物。

虽然接枝聚合物和星状聚合物可通过使用大单体得到，但合成大单体却不容易。特别是，在制备通常进行游离基聚合反应的乙烯基聚合物大单体中难以控制聚合反应，因此几乎没有合成得到这类大单体。由于副反应，不易控制丙烯酸类聚合物的聚合反应，因此，难以产生具有末端可聚合基团的大单体。

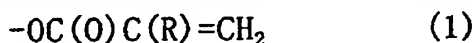
因此，本发明的一个目的是提供用由游离基聚合制备的乙烯基聚合物大单体生产支链聚合物的方法。

发明概述

因此本发明提供了一种支链聚合物的制备方法，该方法包括使大单体(I)聚合，

所述的大单体(I)是乙烯基聚合物，通过游离基聚合反应得到，在每个分子的末端具有一个含可聚合的碳-碳双键的基团。

含可聚合碳-碳双键的基团优选地由通式(1)表示：



其中 R 表示氢原子或含 1-20 个碳原子的单价有机基团，更优选的是氢原子或甲基。

对大单体(I)的主链没有特别的限制，但优选的是通过活性游离基聚合反应产生，更优选的是通过原子转移游离基聚合反应产生。原子转移游离基聚合反应优选地用过渡金属配合物作为催化剂，所述配合物的中心金属是元素周期表里第 7、8、9、10 或 11 族的元素，更优选的金属配合物中的金属选自铜、镍、钕和铁，特别是铜配合物。

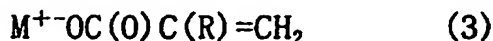
对大分子(I)的主链没有特别的限制，但优选地包括(甲基)丙烯酸类聚合物和苯乙烯型聚合物，更优选的是丙烯酸酯聚合物。

对大单体(I)没有特别的限制，但优选的是用有可游离基聚合碳-碳双键的化合物取代乙烯基聚合物的末端卤素基团而得到，更优选的是，这些大单

体可通过使有末端卤素基团的通式(2)乙烯基聚合物与通式(3)化合物反应而得到,以取代所述的化合物:

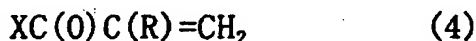


其中 R^1 和 R^2 各自表示与乙烯基单体的烯不饱和基团相连的基团, X 表示氯、
5 溴或碘,



其中 R 表示氢原子或含有 1-20 个碳原子的单价有机基团, M^+ 表示碱金属或季铵离子。

10 进一步的是,大单体(I)优选地通过有末端羟基的乙烯基聚合物与通式(4)化合物反应得到:



其中 R 表示氢原子或含 1-20 个碳原子的单价有机基团, X 表示氯或溴原子或羟基,或者通过使有末端羟基的乙烯基聚合物与二异氰酸酯化合物反应,然后使残留的异氰酸根合基与通式(5)表示的化合物反应而制得所述的大单体

15 (I):



其中 R 表示氢原子或含 1-20 个碳原子的单价有机基团, R' 表示含 2-20 个碳原子的二价有机基团。其中,优选的是上述的通过末端卤素取代方法而获得的大单体。

20 对聚合大单体(I)的数均分子量没有特别的限制,但优选的是不低于 3000,用凝胶渗透色谱测定的大单体(I)的重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)的比优选地低于 1.8。

对本发明的大单体(I)的聚合方法没有特别的限制,但优选的是游离基聚合,更优选的是活性游离基聚合反应,最好是原子转移游离基聚合反应。用
25 过渡金属配合物作为催化剂,其中心金属是元素周期表的第 7、8、9、10 或 11 族,更优选的是,金属配合物中的金属选自铜、镍、钌和铁,特别是铜配合物来进行原子转移游离基聚合。

优选的聚合大单体(I)的方法是通过活化辐射和施加热量来引发。

大单体(I)的聚合也可以阴离子聚合的方法进行。

30 本发明大单体(I)的均聚反应得到了星状的聚合物,而大单体(I)与非大单体的可共聚单体(II)的共聚得到了接枝共聚物。进一步的是,大单体(I)与

每分子有两个或多个可聚合碳-碳双键的多官能团化合物，优选的是在分子的末端有这类双键的聚合物(III)共聚得到了交联的聚合物(凝胶)。

本发明也覆盖了通过本发明方法可得到的支链聚合物。

对本发明聚合物的应用没有特别的限制，但可用作，如热塑性弹性体、

5 耐冲击改性剂和粘合剂。

发明详述

本发明涉及支链聚合物的制备方法，它包括使大单体(I)聚合，所述的大单体(I)为乙烯基聚合物，通过游离基聚合得到，在每个分子的分子末端具有
10 一个含可聚合的碳-碳双键基团。

含可聚合的碳-碳双键基团优选的由上式(1)表示。

参将通式(1)，对 R 的具体例子没有特别的限制，只要它是含 1-20 个碳原子的单价的有机基团即可，但可包括含 1-20 个碳原子的取代或未取代烷基、醚基团、酰基、含碳和含氮基团、含碳和含硫基团、含碳和含氧基团，更具
15 体的是-H、-CH₃、-CH₂CH₃、-(CH₂)_nCH₃(n 是 2-19 整数)、-C₆H₅、-CH₂OH、-CN 等。优选的是-H 和 CH₃。

〈大单体(I)的主链〉

单体

20 对构成本发明大单体(I)主链的单体没有特别的限制，但包括各种种类，例如，可提及的是(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲
25 基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸甲苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸 2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸十八烷酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸 2-氨基乙酯、γ-(甲基丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷、(甲基)丙烯酸与环氧乙烷加合物、(甲基)丙烯酸三氟甲基甲酯、(甲
30 基)丙烯酸 2-三氟甲基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟乙基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-



全氟乙基-2-全氟丁基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟乙酯、(甲基)丙烯酸全氟甲酯、(甲基)丙烯酸二全氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟甲基-2-全氟乙基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟己基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟癸基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟十六烷基乙酯等(甲基)丙烯酸酯；苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、氯代苯乙烯、苯乙烯磺酸及其盐等苯乙烯型单体；全氟乙烯、全氟丙烯、偏氟乙烯等含氟乙烯基单体；乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷等含硅乙烯基单体；马来酸酐、马来酸、马来酸单烷酯和双烷酯；富马酸、富马酸单烷酯和双烷酯；马来酰亚胺、甲基马来酰亚胺、乙基马来酰亚胺、丙基马来酰亚胺、丁基马来酰亚胺、己基马来酰亚胺、辛基马来酰亚胺、十二烷基马来酰亚胺、十八烷基马来酰亚胺、苯基马来酰亚胺、环己基马来酰亚胺等马来酰亚胺单体；丙烯腈、甲基丙烯腈等含腈基团的乙烯基单体；丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等含酰胺基团的乙烯基单体；乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、肉桂酸乙烯酯等乙烯基酯；乙烯、丙烯等烯烃；丁二烯、异戊二烯等的共轭二烯；氯乙烯、偏氯乙烯、烯丙基氯和烯丙基醇。这些可单独使用或多个这类单体可共聚。其中，苯乙烯型单体和(甲基)丙烯酸型单体从产品的物理性能上来看是优选的。丙烯酸酯类单体和甲基丙烯酸酯类单体更为优选，最好的是丙烯酸丁酯。在本发明的实施中，这些优选的单体可与一些其它的单体共聚，在此情况下，优选单体的比例为 40% 重量。

20 本发明的大单体(I)的分子量分布，即用凝胶渗透色谱测定的重均分子量与数均分子量的比低于 1.8，优选的是不高于 1.7，更优选的是不高于 1.6，进一步优选的是不高于 1.5，特别是不高于 1.4，最好是不高于 1.3。实施本发明时，GPC 测定通常在聚苯乙烯柱上进行，用氯仿或四氢呋喃作为流动相，以聚苯乙烯当量来测定分子量值。当分子量分布较窄时，大单体的粘度较低，

25 本发明方法制备的支链聚合物具有较佳的控制结构。

本发明大单体(I)的数均分子量宜在 500-100,000 范围里，更优选的是 3,000-40,000。当分子量不高于 500 时，几乎不能表现出乙烯基聚合物的本身特性。当它超过 100,000 时，难以处理聚合物。

30 (大单体(I)主链的聚合)

通过游离基聚合来制备构成本发明大单体(I)的主链的乙烯基聚合物。游

离基聚合包括“一般游离基聚合”和“控制的游离基聚合”，通过一般游离基聚合方法，有特定官能团的单体和乙烯基单体发生共聚，例如用偶氮化合物或过氧化物作为聚合引发剂，通过控制的游离基聚合，在诸如末端的控制位点引入特定的官能团。

5 “一般游离基聚合”是一种简单和容易的方法，但具有特定官能团的单体只是无规地引入聚合物，以得到高官能团化的聚合物，它必须相当大的量地使用具有特定官能团的单体。若只是少量使用，就会产生一个问题，即没有这类特定官能团的聚合物分子的比例会上升。另一个问题是由于涉及到游离基聚合，只能得到分子量分布宽、粘度高的聚合物。

10 “控制的游离基聚合”可进一步分为“链转移剂方法”和“活性游离基聚合”，“链转移剂方法”使用具有特定官能团的链转移剂进行，以得到末端有特定官能团的乙烯基聚合物，“活性游离基聚合”得到了分子量大致在设计范围里的聚合物，因为增长的聚合物末端可以增长而不发生终止反应等。

15 “链转移剂方法”可得到高度官能化的聚合物，但与引发剂相比，需要相当大量的具有特定官能团链转移剂，因此引起了成本问题，包括处理问题。由于它涉及到游离基聚合反应，像上述的“一般游离基聚合”一样，它有这样问题，例如分子量分布很宽，只得到高粘度的聚合物。

20 “活性游离基聚合反应”不象这些聚合方法，它以高速进行聚合，另一方面，尽管它以游离基聚合方式进行，由于游离基与游离基的偶合等会发生终止反应的倾向，故游离基聚合被认为是难以控制的，但“活性游离基聚合反应”几乎没有终止反应，聚合物的分子量分布很窄(M_w/M_n 值为约 1.1-1.5)。在活性游离基聚合反应中也可通过调节单体/引发剂的进料比来任意地控制分子量。

25 “活性游离基聚合反应”方法因此可得到具有窄的分子量分布的低粘度聚合物，另外，使其能在所需的位点引入特定的含官能团的单体，因此，是制备上述含特定官能团的乙烯基聚合物的优选方法。

虽然术语“活性聚合”狭义上是指分子链增长的聚合，同时其末端总是保留着它们的活性，但是所述的术语的含义，一般包括准-活性聚合反应，其中末端失活的分子和末端活性分子以平衡的状态增长。后者的定义被用于本

30 发明的实施中。

这类“活性游离基聚合反应”最近已经由各个研究小组作了积极的研究。

例如，可提及的是，J. Am. Chem. Soc., 1994, 116 卷第 7943ff 揭示了使用
钴-卟啉配合物；大分子(Macromolecules), 1994, 第 27 卷, 7228ff 揭示了诸
如氮氧基化合物(nitroxide)作为游离基封端剂；“原子转移游离基聚合
(ATRP)”技术使用了有机卤化物之类作为引发剂，过渡金属配合物作为催化
5 剂。

在“活性游离基聚合”技术中，上述“原子转移游离基聚合”技术用有
机卤化物或卤代的磺酰基化合物之类作为引发剂，过渡金属配合物作为聚合
乙烯基单体的催化剂，除了上述“活性游离基聚合”的优点特征外，另外的
优点是它得到了在主链末端的具有卤素之类的聚合物，这较有利于官能团转
10 化，在引发剂和催化剂的设计方面的自由度是很大的，因此，作为制备有特
定官能团的乙烯基聚合物的方法是较佳的。例如，该原子转移游离基聚合在
下列文献中加以揭示：Matyjaszewski 等在 J. Am. Chem. Soc., 1995, 117
卷, 5614ff 页；大分子, 1995, 第 28 卷, 7901ff 页；Science, 1996, 272 卷,
866ff 页；WO 96/30421, WO 97/18247, WO 98/01480 和 WO 98/40415；Sawamoto
15 等，大分子, 1995, 第 28 卷, 1721ff 页；日本特许公开公报平-09-208616
和日本特许公开公报平-08-41117。

在本发明的实施中，可用任何上述的方法而没有特别的限制。但是，主
要地，优选的是控制游离基聚合，从容易控制角度来看，更优选的是活性游
离基聚合，特别优选的是原子转移游离基聚合。

20 首先揭示控制游离基聚合技术之一，即使用链转移剂的聚合技术。作为
使用链转移剂(调聚物)的游离基聚合反应，对于得到有末端结构、适合实施
本发明的乙烯基聚合物的方法没有特别的限制，但包括下列两个方法。

这样，可采用日本特许公开公报平-04-132706 揭示的用卤代烃作为链转
移剂制备末端为卤素的聚合物方法，和日本特许公开公报昭-61-271306, 日本
25 专利 2, 594, 402 和日本特许公开公报昭-54-47782 揭示的用含羟基的硫醇或含
羟基的多硫化物作为链转移剂制备末端为羟基的聚合物的方法。

现阐述活性游离基聚合反应。

在这类聚技术中，首先说明用作游离基封端剂的物质，如氮氧基化合物。

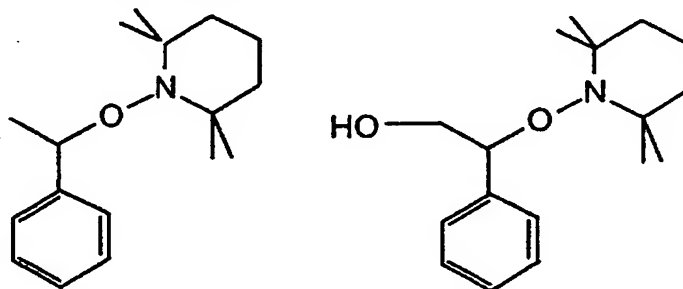
30 在该聚合技术中，稳定的氮氧基(nitroxyl)游离基($=N-O$)通常用作游离基封端
剂。对这类化合物没有特别的限制，优选的是 2, 2, 6, 6-四取代的-1-哌啶氧基

游离基、2,2,5,5-四取代-1-吡咯烷氧基游离基或衍生自游离基环羟基胺的氮氧基。优选作为取代基的是含 4 个以下碳原子的烷基，如甲基或乙基。对特定氮氧基游离基化合物没有特别的限制，但包括 2,2,6,6-四乙基-1-哌啶氧基游离基 (TEMPO)、2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基游离基、2,2,6,6-四甲基-4-氧基-1-哌啶氧基游离基、2,2,5,5-四甲基-1-吡咯烷氧基游离基、1,1,3,3-四甲基-2-异二氢氮茛氧基游离基和 N,N-二叔丁基胺-氧基游离基。这类稳定的游离基，如 galvinoxyl 游离基可用来代替氮氧基游离基。

上述游离基封盖剂与游离基形成剂组合使用。认为来自游离基封盖剂和游离基形成剂的反应产物作为聚合引发剂，从而使可加成聚合单体进行聚合。对两者用量比没有特别的限制，但游离基引发剂合适的用量是对每摩尔游离基封盖剂为 0.1-10 摩尔。

虽然各种化合物可用作游离基形成剂，但优选的是在聚合温度条件下能产生游离基的过氧化物。对这类过氧化物没有特别的限制，但包括二酰基过氧化物，如过氧化苯甲和过氧化月桂酰；二烷基过氧化物，如过氧化二枯基和过氧化二叔丁基；过氧碳酸酯，如过氧二碳酸二异丙酯和过氧二碳酸二(4-叔丁基环己)酯；和过氧酸烷酯，如过氧辛酸叔丁酯和过氧苯甲酸叔丁酯。特别优选的是过氧化苯甲酰。此外，也可使用如产生游离基的偶氮化合物作为游离剂产生剂，例如偶氮二异丁腈来代替过氧化物。

大分子，1995，第 28 卷，2993ff 页报道了诸如下列图示的烷氧基胺化合物可用来代替游离基封盖剂和游离基形成剂的组合使用：



当烷氧基胺化合物用作引发剂，烷氧基胺化合物是上述含羟基之类官能团的化合物时，得到了聚合物末端有羟基之类的官能团。当它用于本发明时，得到了官能团端基的聚合物。

对用上述氮氧化合物之类游离基封盖剂进行聚合的聚合条件，如单体、溶剂、聚合温度等没有特别的限制，可与下述原子转移游离基聚合反应中的

相同。

如下所述的原子转移游离基聚合是本发明活性游离基聚合的优选方法。

在该原子转移游离基聚合反应中，有机卤化物，特别是具有高度反应性的碳-卤键的有机卤化物（如在 α -位卤代的羰基化合物或在苄基位处卤代的化合物），或卤代磺酰基化合物被用作引发剂。

其具体的例子是： $C_6H_5-CH_2X$ 、 $C_6H_5-C(H)(X)CH_3$ 、 $C_6H_5-C(X)(CH_3)_2$ （在上述化学式中， C_6H_5 是苯基， X 是氯、溴或碘）；

$R^3-C(H)(X)-CO_2R^4$ 、 $R^3-C(CH_3)(X)-CO_2R^4$ 、 $R^3-C(H)(X)-C(O)R^4$ 、 $R^3-C(CH_3)(X)-C(O)R^4$ ，

10 （其中 R^3 和 R^4 各自是氢原子或含 1-20 个碳原子的烷基，含 6-20 个碳原子的芳基或含 7-20 个碳原子的芳烷基， X 是氯、溴或碘）；和 $R^3-C_6H_4-SO_2X$ （其中 R^3 是氢原子或含 1-20 个碳原子的烷基、含 6-20 个碳原子的芳基或含 7-20 个碳原子的芳烷基， X 是氯、溴或碘）。

15 也可使用具有并非用来引发聚合的官能团的有机卤化物或卤代磺酰基化合物作为原子转移游离基聚合物的引发剂。在此情况下，产生了在一个主链末端有官能团、另一个主链末端的结构由上式(2)表示的乙烯基聚合物。作为这类官能团，可提及的是烯基、交联甲硅烷基、羟基、环氧基、氨基和酰胺基团等。

对含烯基的有机卤化物没有特别的限制，但可具有下式(6)的结构：

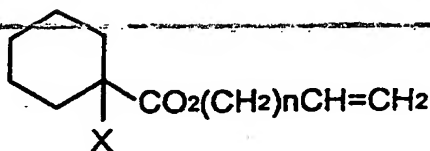
20
$$R^6R^7C(X)-R^8-R^9-C(R^5)=CH_2 \quad (6)$$

其中 R^5 是氢原子或甲基， R^6 和 R^7 各自是氢原子或含 1-20 个碳原子的烷基，含 6-20 个碳原子的芳基，或含 7-20 个碳原子的芳烷基， R^6 和 R^7 可彼此在其各自的另一末端连接， R^8 是 $-C(O)O-$ （酯基团）、 $-C(O)-$ （酮基团）或邻-、间-或对-亚苯基， R^9 是直接键合或含 1-20 个碳原子的二价有机基团，它可任选地含一个或多个醚键， X 是氯、溴或碘。

对 R^6 和 R^7 取代基具体例子没有特别的限定，但可提及的是氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、戊基、己基等。 R^6 和 R^7 可彼此在其另一末端连接，形成环状骨架。

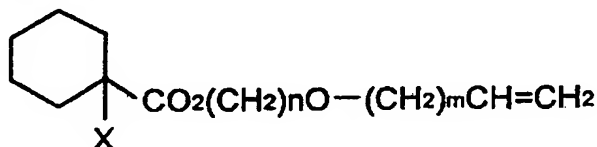
通式(6)表示的含烯基的有机卤化物的具体例子可提及的是：

30 $XCH_2C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、 $H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、 $(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、 $CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ ，



(上式中, X 是氯、溴或碘, n 是 0-20 的整数);

$\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{H}_3\text{CC}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$,



5

(上式中, X 是氯、溴或碘, n 是 0-20 的整数, m 是 0-20 的整数);

邻-、间-、对- $\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$,

邻-、间-、对- $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$,

邻-、间-、对- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$,

10

(上式中, X 是氯、溴或碘, n 是 1-20 的整数);

邻-、间-、对- $\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$,

邻-、间-、对- $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$,

邻-、间-、对- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$,

(上式中, X 是氯、溴或碘, n 是 1-20 的整数, m 是 0-20 的整数);

15

邻-、间-、对- $\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$,

邻-、间-、对- $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$,

邻-、间-、对- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$,

(上式中, X 是氯、溴或碘, n 是 1-20 的整数);

邻-、间-、对- $\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$,

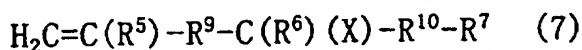
20

邻-、间-、对- $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$,

邻-、间-、对- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$,

(上式中, X 是氯、溴或碘, n 是 1-20 的整数, m 是 0-20 的整数);

作为含烯基有机卤化物, 可进一步提及的化合物由通式 (7) 表示:

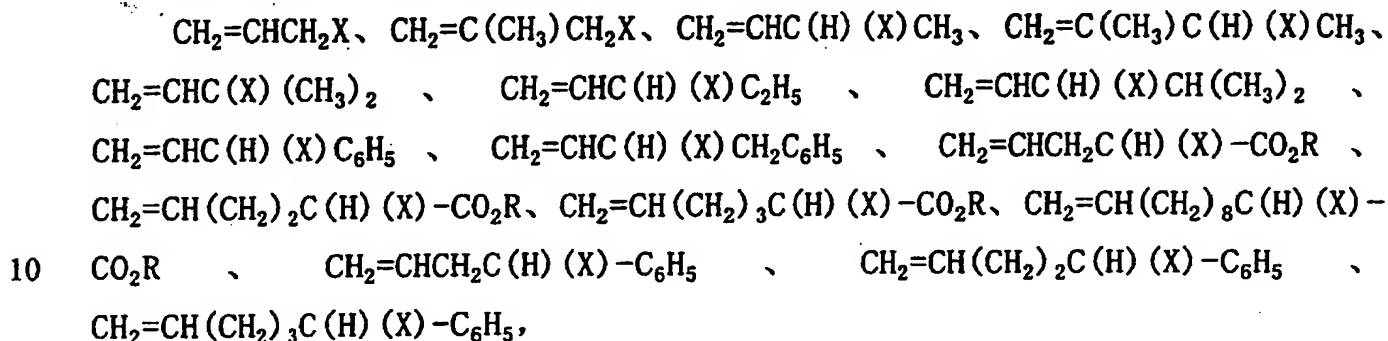


25 其中 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 和 X 的定义同上, R^{10} 是个直接键合, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (酯基团), $-\text{C}(\text{O})-$ (酮基团) 或邻-、间-或对-亚苯基。

R^8 是直接键合或含 1-20 个碳原子的二价有机基团 (它可任选地含有一个

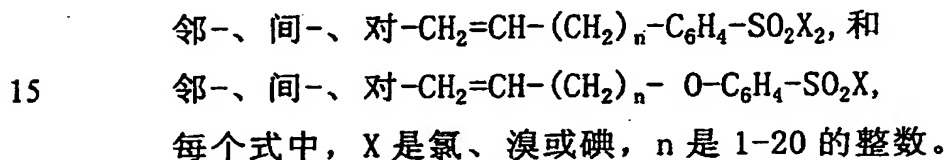
或多个醚键), 当它是直接键合时, 乙烯基与连接了卤素的碳相连, 形成烯丙基卤。在此情况下, 碳-键卤由于邻近的乙烯基而活化, 结果它不一定需要 R^{10} 为 $C(O)O$ 基团或亚苯基, 但它可为直接键合。当 R^9 不是直接键合时, R^{10} 优选的是 $C(O)O$ 基团、 $C(O)$ 基团或亚苯基, 结果可活化石-卤键。

5 通式(7)化合物的具体例子是:

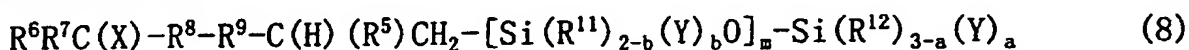


(上式中, X 是氯、溴或碘, R 是含 1-20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基)。

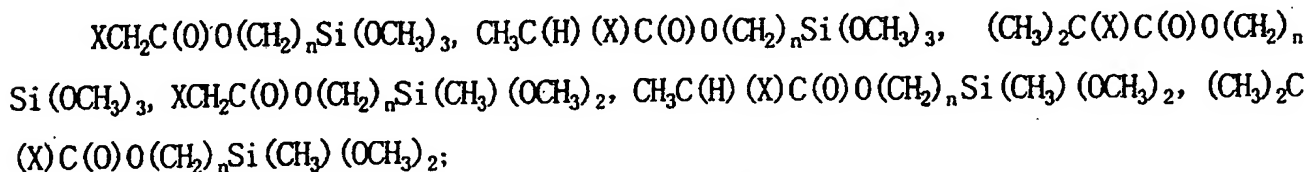
含烯基的卤代磺酰基化合物的具体例子如下:



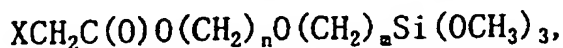
对上述含交联甲硅烷基的有机卤化物没有特别的限制, 但包括具有通式(8)结构的化合物:

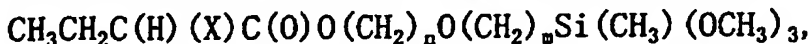
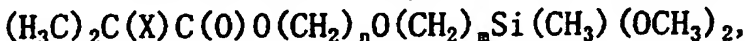
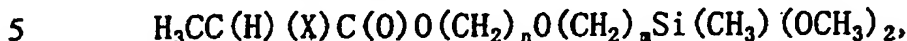
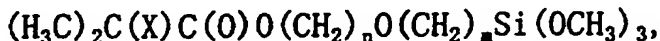


20 其中 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 X 的定义同上, R^{11} 和 R^{12} 各自表示含 1-20 个碳原子的烷基、含 6-20 个碳原子的芳基或含 7-20 个碳原子的芳烷基或式 $(R')_3SiO-$ 的三有机甲硅烷氧基(其中 R' 是含 1-20 个碳原子的单价烃基团, 三个 R' 基团可相同或不同), 当具有两个或多个 R^{11} 或 R^{12} 基团时, 它们可相同或不同, Y 表示羟基或可水解的基团, 当有两个或多个 Y 基团时, 它们可相同或不同, a
 25 表示 0、1、2 或 3, b 表示 0、1 或 2, m 是 0-19 的整数, 条件是应当满足 $a+mb \geq 1$ 。
 通式(8)化合物的具体例子如下:

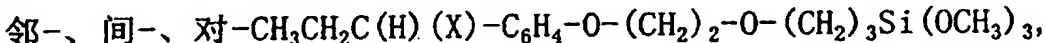
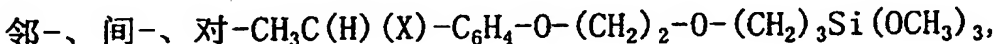
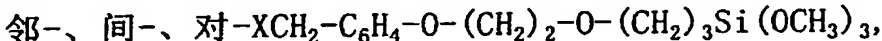
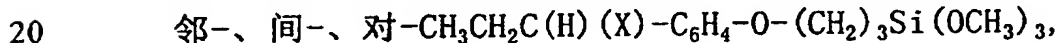
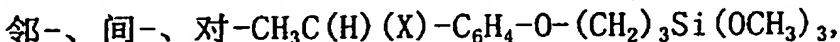
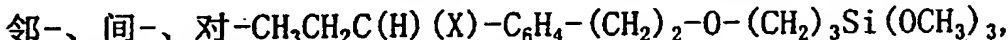
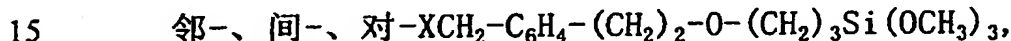
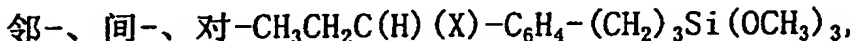
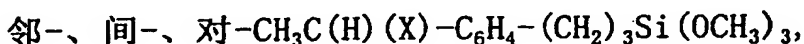
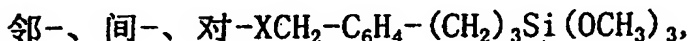
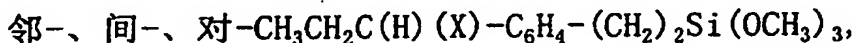
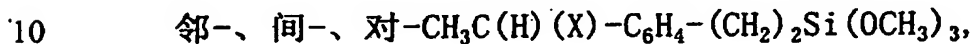
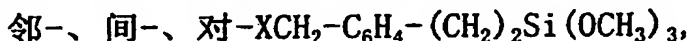


30 (上式中, X 是氯、溴或碘, n 是 0-20 的整数);



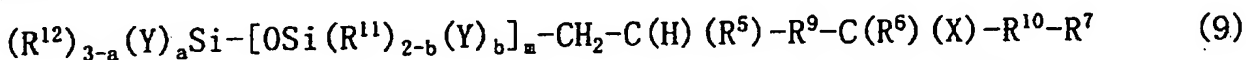


(上式中, X 是氯、溴或碘, n 是 1-20 的整数, m 是 0-20 的整数);



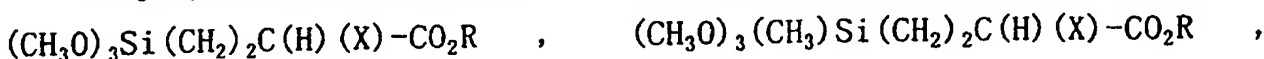
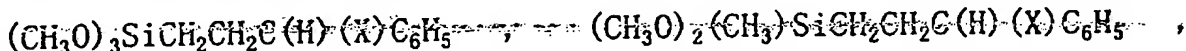
(上式中, X 是氯、溴或碘)等。

25 作为含交联甲硅烷基有机卤化物的例子, 还可提及的是由通式 (9) 表示的结构:



其中 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、a、b、m、X 和 Y 的定义同上。

这类化合物的具体例子如下:



- $(\text{CH}_3\text{O})_3(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$, $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$,
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$, $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$,
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_9\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$, $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_9\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$,
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$, $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$,
 5 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$, $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$, 等

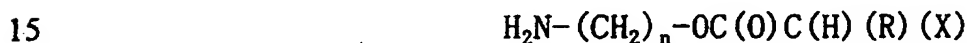
(上式中, X 是氯、溴或碘, R 是含 1-20 个碳原子的烷基, 含 6-20 个碳原子的芳基, 含 7-20 个碳原子的芳烷基)。

对上述含羟基的有机卤化物或卤代磺酰基化合物没有特别限制, 但包括下式化合物:



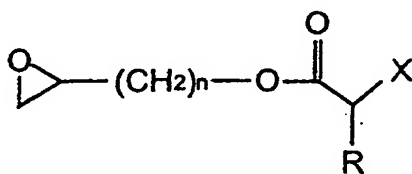
其中 X 是氯、溴或碘, R 是氢原子或含 1-20 个碳原子的烷基, 含 6-20 个碳原子的芳基, 含 7-20 个碳原子的芳烷基, n 是 1-20 整数。

对上述含氨基有机卤化物或卤代磺酰基化合物没有特别的限制, 但包括下式化合物:



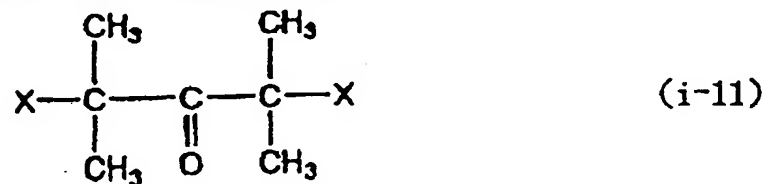
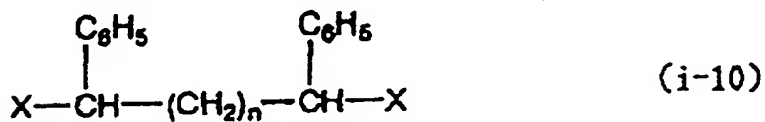
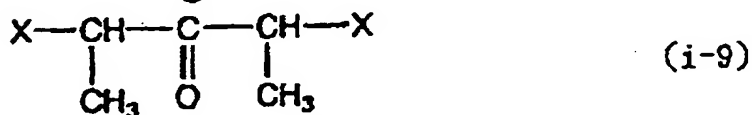
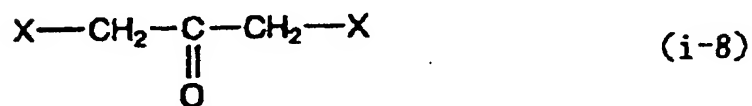
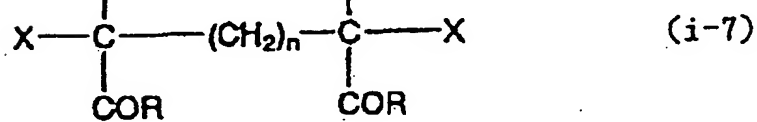
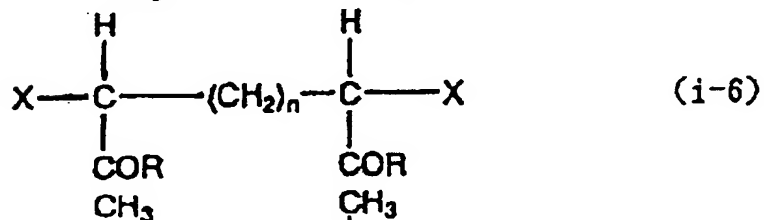
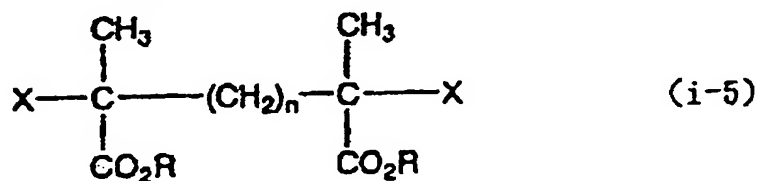
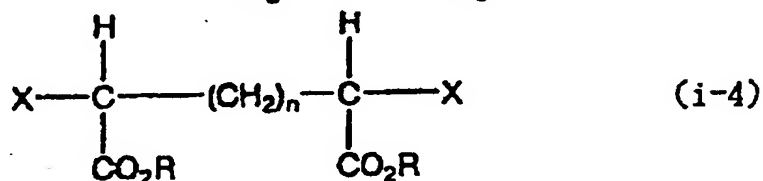
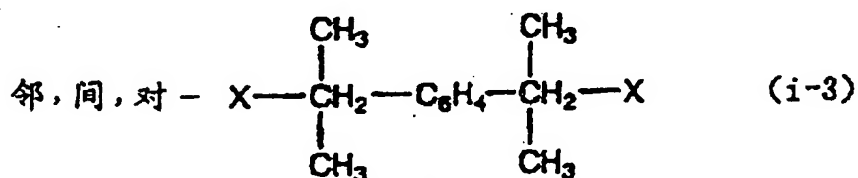
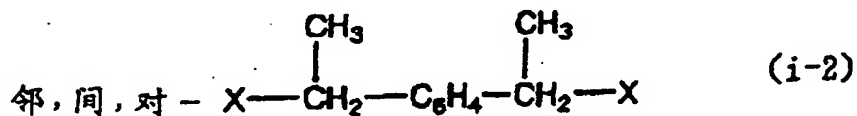
其中 X 是氯、溴或碘, R 是氢原子或含 1-20 个碳原子的烷基, 含 6-20 个碳原子的芳基, 含 7-20 个碳原子的芳烷基, n 是 1-20 的整数。

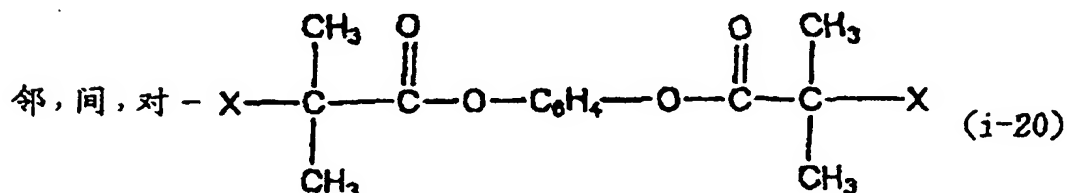
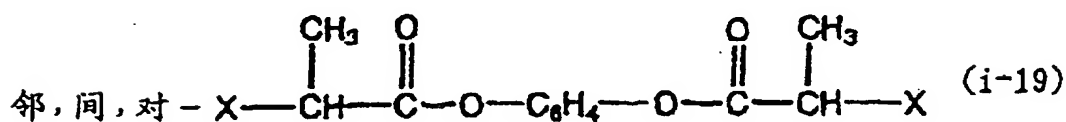
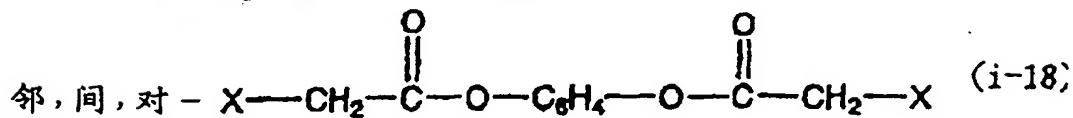
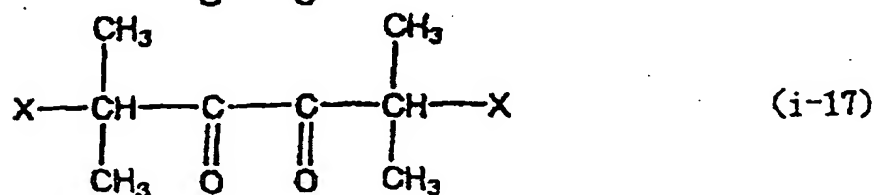
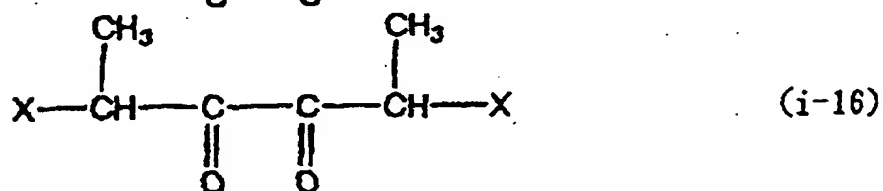
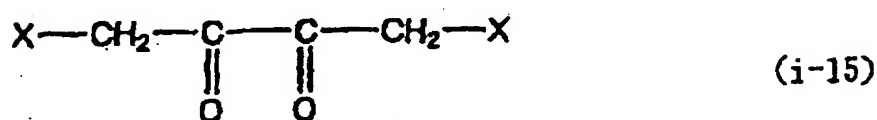
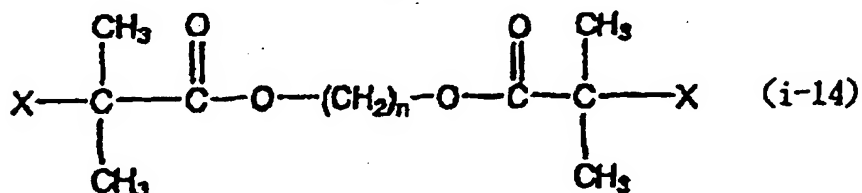
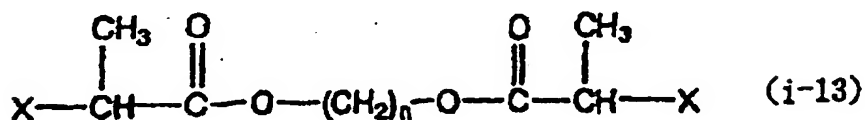
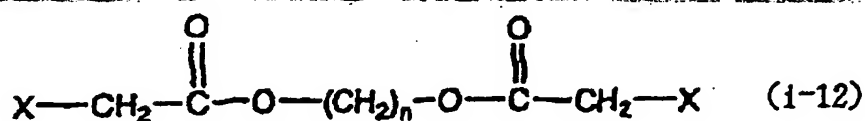
对上述含环氧基的有机卤化物或卤代磺酰基化合物没有特别的限制, 但包括下式化合物:



其中 X 是氯、溴或碘, R 是氢原子或含 1-20 个碳原子的烷基, 含 6-20 个碳原子的芳基或含 7-20 个碳原子的芳烷基, n 是 1-20 整数。

由于本发明大单体的末端有一个可聚合的碳-碳键, 一般优选的是使用如上所述的具有一个末端引发位点的引发剂。但是, 在一些情况下, 在原子转移
 25 游离基聚合反应中使用有两个或多个引发位点的有机卤化物或卤代磺酰基化合物作为引发剂。这类引发剂适合用于产生有两个或多个末端可聚合碳-碳双键的聚合物, 它可通过与本发明的大单体聚合产生交联的聚合物(凝胶)。具体的例子如下:





上式 X 表示卤原子。

对用于该聚合反应的乙烯基单体没有特别的限制, 优选可用的是上述已经提及的这些。

5 对用作聚合反应催化剂的过渡金属没有特别的限制, 但金属配合物优选

地有周期表第 7、8、9、10 或 11 族的元素作为其中心金属。更优选的是 0 价铜、一价铜、二价钌、二价铁或二价镍的配合物。最好的是铜配合物。具体的一价铜化合物是氯化亚铜、溴化亚铜、碘化亚铜、氰化亚铜、氧化亚铜、高氯酸亚铜等。使用铜化合物时，加入配体，诸如 2, 2'-双吡啶基或其衍生物、1, 10-菲咯啉或其衍生物、四甲基乙二胺、五甲基二亚乙基三胺、六甲基三(2-氨基乙基)胺或相似的多胺(a like polyamine)以增加催化活性。三(三苯基膦)-氯化钌(II)配合物($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)也适合用作催化剂。当钌化合物用作催化剂时，加入烷氧基铝作为活化剂。进一步的是，二价铁的双三苯基膦配合物($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、二价镍的双三苯基膦配合物($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)和二价镍的双三丁基膦配合物($\text{NiBr}_2(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$)也适合作为催化剂。

聚合反应可在各种溶剂中进行或不用溶剂进行。溶剂包括诸如苯和甲苯的烃溶剂，诸如乙醚和四氢呋喃的醚溶剂，诸如二氯甲烷和氯仿的卤代烃溶剂，诸如丙酮、甲乙酮和甲基异丁基酮的酮溶剂，诸如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇和叔丁醇的醇溶剂，诸如乙腈、丙腈和苄腈的腈溶剂，诸如乙酸乙酯和乙酸丁酯的酯溶剂，和诸如碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯的碳酸酯溶剂。它们可单独使用或两种或多种溶剂作为混合物进行使用。聚合反应可在室温到 200°C ，优选地在 $50-150^\circ\text{C}$ 的温度范围下进行。

引入官能团的方法

下面揭示了本发明实施过程中将末端官能团引入聚合物以得到大单体(I)。

为了将通式(1)表示的基团引入聚合物，可提及有下列方法：

(1) 包括将有可游离基聚合的碳-碳双键化合物取代乙烯基聚合物的末端卤素基团的制备方法。在具体的例子中，使具有由上述通式(2)表示的末端结构的乙烯基聚合物与由上述通式(3)表示的化合物反应。

(2) 包括使末端为羟基的乙烯基聚合物与由上式(4)表示的化合物反应的方法。

(3) 包括使末端为羟基的乙烯基聚合物与二异氰酸酯化合物反应，然后使残留的异氰酸根合基与上式(5)表示的化合物反应。

下面将详细地说明这些方法。

官能团引入方法(1)



现阐述方法(1)。

这样得到具有通式(2)表示的末端结构的乙烯基聚合物：包括用上述有机卤或化物卤代磺酰基化合物作为引发剂，过渡金属配合物作为催化剂来聚合乙烯基单体的方法，或包括用卤素化合物作为链转移剂来聚合乙烯基单体的方法。但优选的是前者的方法。

对由通式(3)表示的化合物没有特别的限制。因此对 R 没有特别的限制，只要它是含 1-20 个碳原子的单价有机基团即可，它包括，如含 1-20 个碳原子的取代或未取代烃基团，醚基，酰基，含碳和氮基团，含碳和硫基团，含碳和氧基团等，更具体的是-H，-CH₃，-CH₂CH₃，-(CH₂)_nCH₃ (n 为 2-19 整数)，-C₆H₅，-CH₂OH，-CN 等。但优选的是-H 和-CH₃。M⁺是氧阴离子的反阳离子，可提及的 M⁺是碱金属离子，特别是锂离子、钠离子和钾离子，和季铵离子。作为季铵离子，可提及的是四甲基铵离子、四乙基铵离子、四苄基铵离子、三甲基十二烷基铵离子、四丁基铵离子、二甲基哌啶鎓离子等等。在这之中，钠离子和钾离子是优选的。通式(3)的氧阴离子的用量，相对于通式(2)的含卤末端基团来说，是 1-5 当量，更优选的是 1.0-1.2 当量。

对用于进行该反应的溶剂没有特别的限制，但由于该反应是亲核取代反应，优选的是用极性溶剂。因此可使用例如四氢呋喃、二噁烷、二乙醚、丙酮、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、六甲基磷酰三胺、乙腈等。对反应温度没有特别的限制，但通常是在 0-150℃，优选的是在室温到 100℃ 下进行，以保留可聚合的末端基团。

官能团引入方法(2)

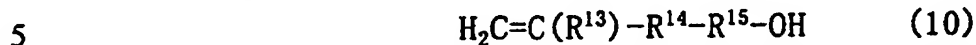
现阐述方法(2)。

对由上式(4)表示的化合物没有特别的限制。因此，对 R 没有特别的限制，只要它为含 1-20 个碳原子的单价有机基团即可，它包括，如含 1-20 个碳原子的取代或未取代的烃基团，醚基，酰基，含碳和氮基团，含碳和硫基团，含碳和氧基团等，更具体的是-H，-CH₃，-CH₂CH₃，-(CH₂)_nCH₃ (n 为 2-19 整数)，-C₆H₅，-CH₂OH，-CN 等。但优选的是-H 和-CH₃。

通过包括用上述有机卤化物或卤代磺酰基化合物作为引发剂，过渡金属配合物作为催化剂而使乙烯基单体聚合的方法，或通过包括用含羟基的化合物作为链转移剂使乙烯基单体聚合的方法得到末端为羟基的乙烯基聚合物。前个方法较为优选。对制备末端为羟基的乙烯基聚合物的方法没有特别的限

制，但可例举下列技术。

(a) 包括使每个分子中有可聚合烯基和羟基的化合物，如下式(10)表示的化合物在通过活性游离基聚合反应的乙烯基聚合物合成中作为第二单体进行反应的技术。

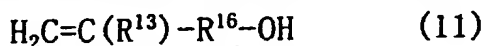


其中 R^{13} 是含 1-20 个碳原子的单价有机基团，优选的是氢原子或甲基， R^{14} 表示 $-\text{C}(\text{O})-$ (酯基团) 或邻-、间-或对-亚苯基， R^{15} 表示直接键合或含 1-20 个碳原子的二价有机基团，它可任选地有一个或多个醚键。当 R^{14} 是酯基团时，化合物是(甲基)丙烯酸酯化合物，当 R^{14} 是亚苯基时，化合物是苯乙烯型化合物。

10 对每个分子有可聚合烯基和羟基的化合物的反应时间没有特别限制。但是，当特别需要橡胶状性能时，优选的是在聚合反应的最后阶段时，或在预定单体反应完成后，单体作为第二单体进行反应。

(b) 包括使每个分子中有低聚合能力的烯基和羟基的化合物在通过活性游离基聚合反应的乙烯基聚合物合成中作为第二单体在聚合反应的最后阶段或在预定单体反应完成后进行反应的技术。

对这类化合物没有特别的限制，但包括由通式(11)表示的化合物：



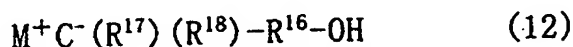
其中 R^{13} 的定义同上， R^{16} 表示含 1-20 个碳原子的二价有机基团，它可任选地含有一个或多个醚键。

20 对上式(11)表示的化合物没有特别的限制，但从易于得到方面来看，优选的是诸如 10-十一烯醇、5-己烯醇和烯丙醇的烯基醇类。

(c) 日本特许公开公报平-04-132706 揭示的技术，即通过使乙烯基聚合物的卤原子水解而引入末端羟基，所述的乙烯基聚合物由上式(2)表示，有至少一个碳-卤键，通过原子转移游离基聚合反应或卤原子与含羟基的化合物反应

25 得到。

(d) 包括使上式(2)表示的、通过原子转移游离基聚合反应得到的、有至少一个碳-卤键的乙烯基聚合物与通式(12)表示的、含羟基的稳定的碳阴离子反应，以进行卤取代。



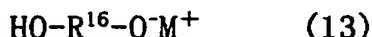
其中 R^{16} 的定义同上， R^{17} 和 R^{18} 各自表示能稳定碳阴离子 C^- 的吸电子基团，或它们中的一个表示这类吸电子基团，另一个表示氢原子、含 1-20 个碳原子的

烷基或苯基。作为 R^{17} 和 R^{18} 表示的吸电子基团,可提及的是,如 $-\text{CO}_2\text{R}$ (酯基团)、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ (酮基团)、 $-\text{CON}(\text{R}_2)$ (酰胺基团)、 $-\text{COSR}$ (硫代酯基团)、 $-\text{CN}$ (腈基团)和 $-\text{NO}_2$ (硝基)。取代基 R 是含 1-20 个碳原子的烷基、含 6-20 个碳原子的芳基、含 7-20 个碳原子的芳烷基,优选的是含 1-10 个碳原子的烷基或苯基。特别

5 优选的是 R^{17} 和 R^{18} 是 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ 和 $-\text{CN}$ 。

(e)使由通式(2)表示、通过原子转移游离基聚合反应得到的、有至少一个碳-卤键的乙烯基聚合物与诸如锌的单质金属,或有机金属化合物反应,然后使制得的烯醇化物阴离子与醛或酮反应的技术。

10 (f)使有至少一个末端卤素、优选的为通式(2)形式的乙烯基聚合物与由下式(13)表示的含羟基的氧阴离子反应,得到下式(14)表示的含羟基的羧酸根阴离子或类似物,以对上述卤进行含羟基取代基的取代的技术。



(R^{16} 和 M^+ 的定义同上);



15 (R^{16} 和 M^+ 的定义同上)。

若在引入羟基中不直接涉及卤素,如技术(a)和(b)那样,技术(b)由于更易于控制而在实施本发明中更优选。

若通过使有至少一个碳-卤键的乙烯基聚合物的卤原子转化而引入羟基,如技术(c)到(f)那样,则技术(f)由于较易于控制而更为优选。

20 末端官能团的引入(3)

现阐述方法(3)。

对上式(5)表示的化合物没有特别的限制。因此,对 R 没有特别的限制,只要它是含 1-20 个碳原子的单价有机基团即可,但它包括取代或未取代的含 1-20 个碳原子的烃基团,醚基团,酰基,含碳和氮的基团,含碳和硫的基团,25 含碳和氧的基团等,更具体的是 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n 为 2-19 整数)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 等。但是优选的是 $-\text{H}$ 和 $-\text{CH}_3$ 。作为具体的化合物,可提及的是甲基丙烯酸 2-羟丙酯。

被使用的末端为羟基止的乙烯基聚合物与上述的相同。

30 对二异氰酸酯化合物没有特别的限制,包括现有技术已知的这些。因此,可提及的是异氰酸酯化合物,如甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、间苯二亚甲基二异氰酸

酯、1,5-萘二异氰酸酯、氢化二苯烷二异氰酸酯、氢化甲苯二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯。这些可单独使用，或者它们中的两种或多种组合使用。也可使用封端的异氰酸酯。

- 为了更好地耐天候老化，优选的是使用无芳环的二异氰酸酯化合物，如
- 5 六亚甲基二异氰酸酯和氢化二苯基甲烷二异氰酸酯。

使本发明聚合物聚合的方法

- 对本发明聚合大单体(I)的方法没有特别的限制，但优选的是游离基聚合反应，更优选的是活性游离基聚合反应，最优选的是原子转移游离基聚合反应。
- 10 原子转移游离基聚合优选地用有周期表第7、8、9、10或11族元素作为中心金属的过渡金属配合物，更优选的是选自铜、镍、钨和铁的金属的配合物，特别优选的是铜配合物来进行。

大单体(I)的聚合反应也可通过使用活化辐射来引发聚合反应，或通过加热引发聚合反应进行。

- 15 大单体(I)的聚合反应也可通过阴离子聚合反应进行。

本发明大单体(I)的均聚合反应得到了星状聚合物，大单体(I)与非大单体的可共聚单体共聚，得到了接枝共聚物，大单体(I)与每分子有两个或多个可聚合碳-碳双键的多官能团化合物，优选的是末端有这类双键的聚合物(III)共聚，得到凝胶。

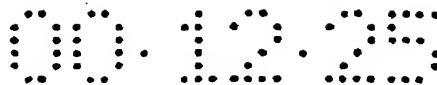
20

下面详细揭示了大单体(I)聚合的方法。

阴离子聚合反应

- 对用于阴离子聚合反应的引发剂没有特别的限制，但包括单官能团引发剂，如仲丁基锂和叔丁基锂，1,4-二锂丁烷，二锂丁二烯和二锂萘。这些可
- 25 与二苯基乙烯、 α -甲基苯乙烯等组合使用，形成引发体系。

- 作为非大单体的可共聚单体(II)，可提及的是可阴离子聚合的单体，如芳族单体，如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、对-丁基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、1-乙烯基萘、3-乙基-1-联苯基萘和对-N,N-二甲基氨基苯乙烯；(甲基)丙烯酸类单体，如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲
- 30 酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸



正戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、
 (甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(己基)丙烯酸壬酯、(己基)
 丙烯酸癸酯、(己基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸甲
 苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸 2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-甲
 5 氧基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯、(甲基)丙
 烯酸十八烷酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸 2-氨基乙酯、 γ -(甲
 基丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷、(甲基)丙烯酸三氟甲基甲酯、(甲基)丙烯
 酸 2-三氟甲基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟乙基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟乙
 基-2-全氟丁基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟乙酯、(甲基)丙烯酸全氟甲酯、(甲
 10 基)丙烯酸二全氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟甲基-2-全氟乙基甲酯、(甲
 基)丙烯酸 2-全氟己基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟癸基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-
 全氟十六烷基乙酯等；共轭双烯，如 1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基-
 1,3-丁二烯、2,4-己二烯、2-苯基-1,3-丁二烯和异戊二烯；和腈类，如丙烯
 腈。它们可单独使用或多个可共聚。在这之中，从产物的物理性能来看，苯
 15 乙烯型单体和(甲基)丙烯酸型单体是优选的。丙烯酸酯单体和甲基丙烯酸酯
 单体是更优选的，最好是丙烯酸丁酯。在本发明的实施中，这些优选的单体
 可与一些其它的单体共聚，在此情况下，这些优选单体的比例宜为 40 重量%。

虽然没有溶剂存在下也可进行阴离子聚合反应，但在合适的有机溶剂存
 在下可进行聚合反应。作为有机溶剂，可提及的是，例如，如苯、甲苯和二
 20 甲苯的芳烃溶剂；如正己烷、正辛烷和异辛烷的脂族烃；如甲基环戊烷、环
 己烷和环辛烷的脂环烃；和如四氢呋喃、二噁烷和乙醚的醚溶剂。

对于聚合条件，可使用一般阴离子聚合中使用的条件。为了防止聚合反
 应引发剂的活性位点和聚合物末端处的活性位点失活，优选的是在使氧、二
 氧化碳或水不能进入聚合体系的条件下进行聚合反应。例如，将聚合引发剂
 25 加入高真空下脱空气和脱水的溶剂，或在几乎没有水分的氮气氛里，然后加
 入上述可阴离子聚合的单体，进行阴离子聚合反应。也可以通过逐渐加入聚
 合反应引发剂和单体，而不是一次全部加入来进行聚合反应。

当两种或多种上述可阴离子聚合的单体结合进行聚合反应时，可得到有
 任选单体组成的聚合物。当另一个或其它单体在完成一个单体聚合反应后按
 30 序进行聚合反应，可得到有任选单体组成的和结构的嵌段共聚物、二嵌段共
 聚物、三嵌段共聚物、多嵌段共聚物等。在这类聚合期间加入大单体(I)时，

得到在合适位置接入大单体(I)的接枝共聚物。

聚合反应温度可根据聚合反应的所用的引发剂、单体和溶剂而改变,但优选的温度范围是 -100°C 到 150°C ,更优选的是 -78°C 到 80°C 。聚合时间会随所用的聚合引发剂、单体、溶剂和反应温度而变,但优选的范围是10分钟到10小时。聚合反应可分批、半分批或连续地进行。

(游离基聚合反应)

对游离基聚合反应的方式没有特别的限制,但可以一般的游离基聚合反应、链转移游离基聚合反应或活性游离基聚合反应的方式进行。

10 在游离基聚合反应中,可使用上述关于制备大单体(I)主链时提及的所有可游离基聚合的单体作为单体(II),与大单体(I)共聚。

可以不使用任何溶剂进行游离基聚合或使用上述关于制备大单体(I)的主链时使用的溶剂进行游离基聚合。

15 对用于游离基聚合反应的引发剂没有特别的限制,但包括诸如有机过氧化物的游离基引发剂,如,过氧化苯甲酰(benzoyl peroxide)和过氧化叔丁基,和偶氮化合物,如2,2'-偶氮二异丁腈,2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈),2,2'-偶氮双(2-环丙基-丙腈)和2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)。

在链转移游离基聚合反应中,将链转移剂加到上述游离基聚合反应体系中。可使用上述的任何引发剂作为引发剂。对链转移剂没有特别的限制,但20 可为正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、正辛基硫醇、正十八烷基硫醇、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二乙氧基硅烷、 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si-S-S-Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{H}_3\text{CO})_2\text{Si-S-S-SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si-S-S-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si-S-S-SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si-S}_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si-S}_4\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
25 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si-S}_6\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ 等。特别是当使用在分子里有烷氧基甲硅烷基的链转移剂,如3-巯基丙基三甲氧基硅烷时,烷氧基甲硅烷基可引入聚合物的末端。

对活性游离基聚合反应没有特别的限制,但包括SFRP(稳定的游离基聚合反应)其中增长的聚合末端游离基被TEMPO(四甲基哌啶氧化物)或钴-卟啉配合物端基封端,和在上述本发明大单体(I)主链聚合中已经提及的原子转移聚合反应,原子转移聚合反应较为优选。这些聚合反应在上述提及的条件下进行。
30 当大单体(I)通过活性游离基聚合反应进行聚合时,预期可控制所得聚合物链



的分子量和分子量分布。结果，当与另一种单体(II)共聚时，与一般游离基聚合反应相比，能得到聚合物侧链数目控制更好的接枝共聚物，当使大单体(I)均聚时，与一般游离基聚合相比，能得到星状聚合物臂数目控制更好的聚合物。

5

(通过活化辐射的聚合反应)

本发明大单体(I)可通过活化辐射，如UV射线和电子束进行聚合。

对该方法没有特别的限制，但通过使大单体(I)与具有两个或多个末端可聚合的碳-碳双键聚合物(III)进行聚合而适合用于制备凝胶。

10 在光化能量聚合中，该体系优选地含有光聚合反应引发剂。

对用于实施本发明的光聚合反应引发剂没有特别的限制，但优选地包括光游离基引发剂和光阴离子引发剂。在这之中，优选的是光游离基引发剂。

可提及的是，如乙酰苯、乙基·苯基(甲)酮、二苯甲酮、xanthol、荧光素、苯
15 甲醛、葱醌、三苯胺、吡啶、三-甲基乙酰苯、4-甲基乙酰苯、3-戊基乙酰苯、
4-甲氧基乙酰苯、3-溴乙酰苯、4-烯丙基乙酰苯、对-二乙酰基苯、3-甲氧基
二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、4,4'-二甲氧基二苯甲酮、4-氯
-4'-苄基二苯甲酮、3-氯咕吨酮、3,9-二氯咕吨酮、3-氯-8-壬基咕吨酮、苯
偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻丁醚、双(4-二甲氨基苯基)酮、苄基甲氧基缩醛、
2-氯噻吨酮等。这些引发剂可单独使用或与另一种化合物组合使用。特别是，
20 它们可与诸如二乙醇甲胺、二甲基乙醇胺和三乙醇胺的胺组合，并进一步与
碘鎓(iodonium)盐，如氯化二苯基碘鎓或与诸如亚甲基蓝的染料和胺组合。

也可以使用近红外吸收阳离子染料作为近红外光聚合反应引发剂。优选
的作为近红外吸收阳离子染料的是能被650-1500nm处光能激发的近红外吸收
阳离子型染料-硼酸根阴离子配合物，这在日本特许公开公报平-03-111402和
25 日本特许公开公报平-05-194619等中得以揭示。更优选的是使用硼-基的敏化
剂。

由于必须使体系仅稍微光官能化，虽然对光聚合引发剂的加入量没有特
别的限制，但优选的是对于每100重量份该组成的聚合物来说，该加入量为
0.001-10重量份。

30 对通过活化辐射进行聚合的技术没有特别限制，但包括用光和/或电子束
进行照射，根据所用光聚合反应引发剂的性能而采用高压汞灯、低压汞灯、

电子束照射装置、卤素灯、发光二极管或半导体激光等。

(热聚合反应)

本发明的大单体(I)可通过加热进行聚合。

- 5 对该方法没有特别的限制,但适合用于通过使大单体(I)与有两个或多个末端可聚合碳-碳双键的聚合物(III)进行聚合来制备凝胶。

在热聚合反应中,体系宜含有热聚合引发剂。

对用于本发明的热聚合引发剂没有特别的限制,但包括偶氮引发剂、过氧化物、过硫酸盐和氧化还原引发剂。

- 10 对合适的偶氮引发剂没有特别的限制,但包括 2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(VAZO 33)、2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐(VAZO 50)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(VAZO 52)、2,2'-偶氮二(异丁腈)(VAZO 64)、2,2'-偶氮双-2-甲基丁腈(VAZO 67)、1,1'-偶氮双(1-环己烷碳腈)(VAZO 88)(所有都购自 Du Pont Chemicals), 2,2'-偶氮双(2-环丙基丙腈)和 2,2'-偶氮双(异丁酸甲酯)(V-601)(购自 Wako Pure Chemical Industries)。
- 15

- 对合适的过氧化物引发剂没有特别限制,但包括过氧化苯甲酰、过氧化乙酰、过氧化月桂酰、过氧化癸酰、过氧二碳酸二(十六烷)酯、过氧二碳酸二(4-叔丁基环己)酯(Perkadox 16S)(购自 Akzo Nobel)、过氧二碳酸二(2-乙基己)酯、过氧新戊酸叔丁酯(Lupersol 11)(购自 Elf Atochem)、过氧基-2-乙基己酸叔丁酯(Trigonox 21-C50)(购自 Akzo Noble)和过氧化二枯基。
- 20

对合适的过硫酸盐引发剂没有特别的限制,但包括过硫酸钾、过硫酸钠和过硫酸铵。

- 对合适的氧化还原(氧化-还原)引发剂没有特别的限制,但包括上述这类过硫酸盐引发剂与诸如焦亚硫酸氢钠或亚硫酸氢钠的还原剂的组合;基于有机过氧化物和叔胺的体系,如基于过氧化苯甲酰和二甲基苯胺的体系;和基于有机氢过氧化物和过渡金属的体系,例如基于枯烯氢过氧化物和环烷酸钴的体系。
- 25

对其它引发剂没有特别限制,但包括频哪醇,如四苯基 1,1,2,2-乙二醇等。

- 30 优选的热聚合引发剂选自偶氮引发剂和过氧化物引发剂,更优选的是

2,2'-偶氮双(异丁酸甲酯)过氧新戊酸叔丁酯和过氧二碳酸二(4-叔丁基环己)



酯和这些物质的混合物。

用于本发明的热引发剂的存在量为催化有效量，对这类用量没有特别的限制，但对于每 100 重量份上述大单体(I)和另一种单体和低聚物混合物的总量，典型的是约 0.01-5 重量份，更优选的是约 0.025-2 重量份。当使用引发剂混合物时，引发剂混合物的总量等于只用一种引发剂所用的量。

在本发明的实施中，对热聚合的技术没有特别限制，但温度可根据所用的热引发剂、大单体(I)和加入的化合物而改变。但是，一般来说，温度优选地在 50-250℃ 范围里，更优选的是在 70-200℃ 范围里。聚合时间可根据聚合引发剂、单体、溶剂、反应温度和其它因素而变，一般在 1 分钟到 10 小时的范围里。

(凝胶)

当本发明大单体(I)和多官能团化合物(单体/低聚物)，优选的是有两个或多个末端可聚合的碳-碳双键的聚合物(III)进行聚合时，可制得凝胶(交联聚合物)。

可用与大单体(I)相似的方法制备聚合物(III)。特别当使用原子转移游离基聚合技术时，可提及的技术包括用多官能团引发剂进行聚合，然后进行末端官能团转化。

作为的多官能团单体，可提及的是新戊二醇聚丙氧基二丙烯酸酯、三羧甲基丙烷聚乙氧基三丙烯酸酯、双酚 F 聚乙氧基二丙烯酸酯、双酚 A 聚乙氧基二丙烯酸酯、二季戊四醇聚己内酯(polyhexanolide)六丙烯酸酯、三(羟乙基)异氰脲酸酯聚己内酯三丙烯酸酯、三环癸烷二羟甲基二丙烯酸酯、2-(2-丙烯酰氧基-1,1-二甲基)-5-乙基-5-丙烯酰氧基甲基-1,3-二噁烷、四溴双酚 A 二乙氧基丙烯酸酯、4,4-二巯基二苯基硫醚二甲基丙烯酸酯、聚四甘醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷四丙烯酸酯等。

作为多官能团低聚物，可提及的是环氧丙烯酸酯树脂，如双酚 A-基的环氧丙烯酸酯树脂、苯酚线型酚醛一基的环氧丙烯酸酯树脂、甲酚-线型酚醛基的环氧丙烯酸酯树脂、COOH-改性的环氧丙烯酸酯树脂、通过使含羟基的(甲基)丙烯酸酯 [如(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、季戊四醇三丙烯酸酯] 与衍生自多元醇(如聚丁二醇、衍生自乙二醇和己二酸的聚酯二醇、ε-己内酯-改性的聚酯二醇、聚丙二醇、聚乙二醇、聚



碳酸酯二醇、末端为羟基的氢化聚异戊二烯、末端为羟基的聚丁二烯、末端为羟基的聚异丁烯)的聚氨酯树脂反应得到的聚氨酯丙烯酸酯树脂, 和有机异氰酸酯(如甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯), 通过酯键引入(甲基)丙烯酰基团的衍生自上述多元醇的树脂, 和聚酯丙烯酸树脂。

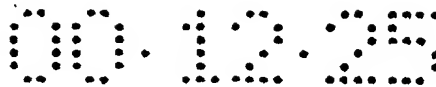
应用

本发明支链聚合物可用于与现有弹性体的相同的应用。特别是它可与树脂和嵌段共聚物配混(需要时加入增塑剂、填料、稳定剂等)用于改性树脂和沥青, 作为热固树脂的收缩控制剂, 或作为粘合剂、压敏粘合剂和减震材料的原料聚合物。作为其具体的应用领域, 可提及的是汽车内部和外部部件、电气和电子领域、食品包装的薄膜和管、用于药物的容器和医用的容器和密封材料等。

本发明支链聚合物本身也可作为模塑材料, 即作为抗震树脂, 当与各种热塑性或热固性树脂混合使用时可作为抗震改进剂, 以得到具有高抗震性能的树脂。另外, 它可用作加工性能改进剂、增溶剂、消光剂、耐热改进剂等。

对通过加入本发明的支链聚合物来改进其抗震性能的热塑性树脂没有特别的限制, 但包括聚甲基丙烯酸甲酯树脂、聚氯乙烯树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、环烯烃共聚物树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯树脂、聚碳酸酯树脂-聚酯树脂混合物、衍生自 70-100%重量至少一种选自芳族烯基化合物、含氰基乙烯基化合物和(甲基)丙烯酸酯的乙烯基单体与 0-30%重量另一种可与上述乙烯基单体共聚的乙烯基单体, 如乙烯、丙烯和乙酸乙烯基酯和/或共轭双烯, 如丁二烯和异戊二烯的均聚物和共聚物, 聚苯乙烯树脂, 聚苯醚树脂, 聚苯乙烯树脂-聚苯醚树脂混合物等。因此, 可使用各种热塑性树脂。特别优选的是聚甲基丙烯酸甲酯树脂、聚氯乙烯树脂、聚丙烯树脂、环状聚烯烃树脂、聚碳酸酯树脂和聚酯树脂等, 因为从中可容易得到耐天候老化性、抗震性等特性。

作为将本发明支链聚合物加到各种树脂的方法, 可提及的是包括用班伯里混练机、辊练机、双螺杆挤出机等本技术领域已知的装置的方法, 这样能机械混合并成形为粒料。挤出和成形的粒料可在很大温度范围里模塑, 并且为了模塑, 可使用常用的注塑机、吹塑机、挤塑机等机器。



在这些树脂组合物中，可按需进一步掺入抗震改进剂、稳定剂、增塑剂、
润滑剂、阻燃剂、颜料、填料等。特别可提及的抗震改进剂为甲基丙烯酸甲
酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS 树脂)、丙烯酸类接枝共聚物和丙烯酰基-硅氧
烷复合橡胶状接枝共聚物；稳定剂如亚磷酸三苯酯；润滑剂如聚乙烯蜡和聚
5 丙烯蜡；阻燃剂为磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯等磷酸酯阻燃剂、十溴代联苯、
十溴代联苯基醚等含溴阻燃剂，和三氧化锑等阻燃剂；颜料如氧化钛、亚硫
酸锌和氧化锌；填料如玻璃纤维、石棉、硅灰石、云母、滑石粉和碳酸钙等。

本发明的支链聚合物，特别是星状聚合物被用作添加剂，粘度改作为性
剂(粘度指数改进剂)用于润滑油等，但对其应用没有特别的限制。对本发明
10 聚合物向润滑油等的加入量没有特别的限制，但优选的是约 0.1-30%重量，更
优选的是约 1-10%重量。对目标润滑剂没有限制，但包括用于汽车、飞机、
轮船和铁路运输工具的油，用于火花点燃或压缩点燃的油和合成油或矿物油，
例如用于夏季的油、用于冬季的油等。典型的润滑剂油的沸点优选的是约
300-350℃。为了便于将本发明的聚合物加到润滑油中，优选的是使用在合成
15 油或矿物油中含约 1-50%重量，较好的是约 5-20%重量聚合物的浓缩物形式。

本发明支链聚合物可用于压敏粘合剂组合物。

本发明的压敏粘合剂组合物优选地包含(甲基)丙烯酸类聚合物作为它的
主要成分，因此不一定需要加入增粘树脂。但需要时可使用各种增粘剂。具
体的例子是酚树脂、改性的酚树脂、环戊二烯-酚树脂、二甲苯树脂、香豆酮
20 树脂、石油树脂、萘烯树脂、萘烯-苯酚树脂和松香酯树脂。

在本发明的压敏粘合剂组合物中，可掺入各种添加剂，如抗氧剂、增塑
剂、物理性能改性剂、溶剂等，用于调节组合物的物理性能。

由于丙烯酸类聚合物的在耐久性方面的内在性能很优良，所以不一定需
要加入抗氧剂。但是，需要时可以各自合适的量加入常规的抗氧剂和紫外吸
25 收剂。

为了改进物理性能、外观和/或稠度性，增塑剂包括邻苯二甲酸酯，如邻
苯二甲酸丁酯、邻苯二甲酸二庚酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯和邻苯二甲
酸丁基苄酯；非芳族二羧酸酯，如己二酸二辛酯和癸二酸二辛酯；聚亚烷基
二醇，如二甘醇二苯甲酸酯和三甘醇二苯甲酸酯；磷酸酯，如磷酸三甲苯酯
30 和磷酸三丁酯；氯化石蜡；烃油，如烷基联苯类和部分氢化的三联苯类；等
等，它们可单独使用，或两种或多种混合使用。但是不一定总是需要加入这

些增塑剂。这些增塑剂也可在聚合物制造的步骤里加入。

作为溶剂，可提及的是，例如芳烃溶剂，如甲苯和二甲苯，酯溶剂，如乙酸乙酯、乙酸丁基酯、乙酸戊酯和乙酸溶纤剂，和酮溶剂，如甲乙酮、甲基异丁基酮和二异丁基酮。这些溶剂可用于聚合物制造步骤里。

5 可将各种粘合改进剂加入本发明的压敏粘合剂组合物里，以改进对各种支承物(塑料膜、纸张等)的粘合。例子是烷基烷氧基硅烷，如甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷和正丙基三甲氧基硅烷；含官能团的烷氧基硅烷，如烷基异丙烯氧基硅烷，如二甲基二异丙烯氧基硅烷、甲基三异丙烯氧基硅烷和 γ -环氧丙氧基丙基甲基二异丙烯氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基二甲基甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(β -氨乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(β -氨乙基)- γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷和 γ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷；硅氧烷清漆；和聚硅氧烷。

15 本发明的压敏粘合剂组合物可广泛用于带、片、标签、箔等。例如，溶液形式、乳液或热熔形式的压敏粘合剂组合物被施加到由合成树脂或改性天然树脂构成的薄膜、纸张、所有种类的织物、金属箔、金属化的塑料箔、石棉或玻璃纤维等基底材料上，然后通过光化能量辐射或加热固化。

另外，本发明聚合物可用于密封材料、油漆、涂料组合物、密封剂、粘
20 合剂、铸封材料、铸塑材料、模塑材料等。

实施发明的最佳方式

下列特定实施例和比较实施例用于阐述本发明，但是，这些实施例并非用来限制本发明的范围。

25 在实施例中，“份”和“%”各自表示“重量份数”和“%重量”。

在实施例中，“数均分子量”和“分子量分布(重均分子量比数均分子量)”用凝胶渗透色谱(GPC)在聚苯乙烯标样基础上测定。所用的 GPC 柱是交联的聚苯乙烯凝胶填充柱，GPC 溶剂是氯仿。

在实施例中，“末端(甲基)丙烯酰基的平均数”是“每个聚合物分子中引入的(甲基)丙烯酰基的数目”，它在 ^1H -NMR 分析结果和 GPC 测得的数均分子量的基础上计算得到。



制备实施例 1 末端为 Br-的聚(丙烯酸丁酯)-(1)

向装有回流冷凝管和搅拌器的 2 升可分式的烧瓶中加入 CuBr (5.54 克, 38.6 毫摩尔), 反应容器里用氮气吹扫。加入乙腈 (73.8 毫升), 使瓶内物质
5 在 70°C 的油浴里搅拌 30 分钟。向烧瓶内加入丙烯酸丁酯 (132 克)、2-溴丙酸甲酯 (14.4 毫升, 0.129 摩尔) 和五甲基二亚乙基三胺 (4.69ml, 0.022 摩尔), 开始反应。在 70°C 下加热搅拌的同时, 在 90 分钟里连续滴加入丙烯酸丁酯 (528 克), 此后继续搅拌加热 80 分钟。

反应混合物用甲苯稀释, 通过活性氧化铝柱, 减压蒸去挥发性的物质,
10 得到在一端有含 Br 基团的聚(丙烯酸丁酯) (下面称为聚合物[1])。聚合物[1] 的数均分子量为 5,800, 分子量分布为 1.14。

制备实施例 2 合成丙烯酸钾

向烧瓶里加入甲醇 (500 毫升), 使瓶内物质冷却到 0°C。向内分批加入叔
15 丁氧基钾 (78 克)。使反应混合物保持在 0°C, 向内滴加入丙烯酸 (50 克) 的甲醇溶液。完成滴加后, 使反应混合物的温度从 0°C 回复到室温, 然后从反应混合物中减压蒸去挥发性物质, 得到由通式: $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{K}$ 表示的丙烯酸钾 (此后称为羧酸盐[1])。

20 制备实施例 3 甲基丙烯酸钾的合成

向烧瓶里加入甲醇 (800 毫升), 使瓶内物质冷却到 0°C。向内分批加入叔
丁氧基钾 (130 克)。使反应混合物保持在 0°C, 向内滴加入甲基丙烯酸 (100 克) 的甲醇溶液。完成滴加后, 使反应混合物的温度从 0°C 回复到室温, 然后从反应混合物中减压蒸去挥发性物质, 得到由通式: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{K}$ 表示的甲基
25 丙烯酸钾 (此后称为羧酸盐[2])。

实施例 1 合成含丙烯酰基的大单体

向装有回流冷凝管的 500 毫升烧瓶中加入制备实施例 1 得到的聚合物
[1] (150 克), 制备实施例 2 得到的羧酸盐[1] (6.61 克) 和二甲基乙酰胺 (150
30 毫升); 让混合物在 70°C 下搅拌加热 3 小时, 得到在一端有丙烯酰基的聚(丙烯酸丁酯) (下面称为大单体[1])。这样纯化大单体[1]: 从反应混合物里蒸去

二甲基乙酰胺，残留物溶于甲苯，将溶液通过活性氧化铝柱，然后蒸去甲苯。
大单体[1]的末端丙烯酰基的平均数为 1.1，数均分子量为 6,000，分子量分布为 1.14。

5 实施例 2 合成含甲基丙烯酰基的大单体

向装有回流冷凝管的 500 毫升烧瓶中加入制备实施例 1 得到的聚合物 [1] (150 克)，制备实施例 3 得到的羧酸盐[2] (7.45 克)和二甲基乙酰胺(150 毫升)，让混合物在 70℃下搅拌加热 3 小时，得到在一端有甲基丙烯酰基的聚(丙烯酸丁酯)(下面称为大单体[2])。这样纯化大单体[2]：从反应混合物里
10 蒸去二甲基乙酰胺，残留物溶于甲苯，将溶液通过活性氧化铝柱，然后蒸去甲苯。大单体[2]的末端丙烯酰基的平均数为 1.0，数均分子量为 6,000，分子量分布为 1.13。

实施例 3 合成星状聚合物-(1)

15 使大单体[1] (100 份)与用作光游离基形成剂的二乙氧基乙酰苯(0.2 份)完全混合，得到一组合物。减压下使组合物去泡，倒入玻璃模，用玻璃板覆盖以防止表面与空气接触。通过用高压汞灯(SHL-100UVQ-2; Toshiba Litech 的产品)在 20 厘米的辐照距离处照射 5 分钟来进行游离基聚合反应。证实形成了大分子物质(数均分子量 112,000，分子量分布 1.28)。

20

实施例 4 合成星状聚合物-(2)

使大单体[1] (100 份)与用作光游离基形成剂的二乙氧基乙酰苯(0.2 份)和用作链转移剂的月桂基硫醇(1.0 份)完全混合，得到一组合物。减压下使组合物去泡，倒入玻璃模，用玻璃板覆盖以防止表面与空气接触。通过用高压
25 汞灯(SHL-100UVQ-2; Toshiba Litech 的产品)在 20 厘米的辐照距离处照射 5 分钟来进行游离基聚合反应。证实形成了大分子物质(数均分子量 17,500，分子量分布 1.38)。

实施例 5 合成星状聚合物-(3)

30 除了用大单体[2] (100 份)代替大单体[1] (100 份)外，其它按照实施例 4 的方法进行。证实形成了大分子物质(数均分子量 30,000，分子量分布 1.17)。

实施例 6 合成接枝共聚物

向装有回流冷凝管的 100 毫升三颈烧瓶里加入大单体[2] (5.0 克)、甲基丙烯酸甲酯 (7.5 毫升, 70 毫摩尔)、2,2'-偶氮二异丁腈 (0.460 克, 2.8 毫摩尔) 和甲苯 (10 毫升), 通过向混合物里鼓入氮气达 15 分钟来除去溶解的氧气。

- 5 搅拌、在 60℃ 下加热 4 小时, 得到接枝共聚物。接枝共聚物通过在甲醇中再沉淀来纯化。接枝共聚物的数均分子量为 36,000, 分子量分布为 1.71。

本实验得到的接枝共聚物由作为聚合物主干的聚(甲基丙烯酸甲酯)和作为聚合物分支的聚(丙烯酸丁酯)构成。

制备实施例 4 合成在两个末端有丙烯酰基的聚(丙烯酸丁酯)

- 10 用溴化亚铜作为催化剂, 五甲基二亚乙基三胺作为配体, 2,5-二溴己二酸二乙酯作为引发剂来聚合丙烯酸正丁酯, 得到末端为溴的聚(丙烯酸正丁酯), 其数均分子量为 10,800, 分子量分布为 1.15。

- 15 使该聚合物 (300 克) 溶于 N,N-二甲基乙酰胺 (300 毫升), 加入 7.4 克羧酸盐[1], 使混合物在 70℃、搅拌、氮气氛下加热 3 小时, 得到两个末端都有丙烯酰基的聚(丙烯酸正丁酯)混合物 (下面成为遥爪低聚物[1])。这样纯化遥爪低聚物[1]: 减压蒸去混合物里的 N,N-二甲基乙酰胺, 向残留物里加入甲苯, 滤去不溶物, 减压蒸去滤液中的甲苯。

在遥爪低聚物[1]中的末端丙烯酰基的平均数为 2.0。

20 实施例 7-9 制备固化的压敏粘合剂组合物

- 25 根据表 1 的配方使大单体[1]、遥爪低聚物[1]和二乙氧基乙酰苯混合。减压下使每个所得的组合物去泡, 然后充入模具, 其表面覆盖玻璃板, 得到试验样品。这样制备的试验样品用高压汞灯 (SHL-100UVQ-2; Toshiba Litech 的产品) 照射 (照射条件: 20 厘米的辐照距离处照射 5 分钟), 从而形成有表面粘附性的橡胶状固化的产品。

测定所得的固化产品的凝胶组份。就从固化产品中萃取出未固化部分前的重量和萃取后的重量比来计算凝胶组份。通过将固化产品浸在甲苯中来萃取未固化部分。所得的结果也示于表 1。

表 1

	实施例 7	实施例 8	实施例 10
大单体[1](份)	70	50	30
遥爪低聚物(份)	30	50	70
二乙氧基乙酰苯(份)	0.2	0.2	0.2
凝胶组份(%)	93	93	90

实施例 10

制备和试验压敏粘合剂片

- 5 使大单体[1](70 份)、遥爪低聚物[1](30 份)和二乙氧基乙酰苯(2 份)混合, 得到压敏粘合剂组合物。所得的压敏粘合剂组合物施涂于经电晕处理的 50 微米厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(Toray 产品), 用高压汞灯(SHL-100UVQ-2; Toshiba Litech 的产品)照射 10 分钟进行固化。

所得的压敏粘合剂片根据 JISZ 0237 进行倾斜球的粘性试验。最大球数
10 目为 3。通路 100 毫米长, 测量部分 100 毫米长, 倾斜角度为 20 度。

工业实用性

- 15 本发明使用了在其末端最可能有可聚合的碳-碳双键, 如(甲基)丙烯酰基的乙烯基聚合物大单体, 因此可容易地合成有乙烯基聚合物分支且迄今难以合成的接枝共聚物、星状聚合物、凝胶等。此外, 通过活性游离基聚合反应, 特别是原子转移游离基聚合反应, 制备大单体, 可以产生上述侧链分子量控制得很好的聚合物或凝胶。

- 1 PROCESS FOR PRODUCING BRANCHED POLYMER AND POLYMER
Inventor: KITANO KENICHI (JP); FUJITA MASAYUKI (JP); Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND (JP)
(+2)
EC: C08F290/04; C08F290/04C; (+2) IPC: C08F290/04; C08F290/06; C08F291/00 (+6)
Publication info: CA2335777 A1 - 1999-12-23
- 2 Process for producing branched polymer and polymer
Inventor: YOSHIKI NAKAGAWA (JP); SHIGEKI ONO (JP); Applicant: KENKA CORP (JP)
(+1)
EC: C08F290/04; C08F290/04C; (+2) IPC: C08F290/04; C08F290/06; C08F291/00 (+6)
Publication info: CN1294171C C - 2007-01-10
CN1306546 A - 2001-08-01
- 3 PROCESS FOR PRODUCING BRANCHED POLYMER AND POLYMER
Inventor: NAKAGAWA YOSHIKI (JP); ONO SHIGEKI (JP); Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND (JP)
(+2)
EC: C08F290/04; C08F290/04C; (+2) IPC: C08F290/04; C08F8/00; C08F290/06 (+8)
Publication info: DE69935259D D1 - 2007-04-05
- 4 PROCESS FOR PRODUCING BRANCHED POLYMER AND POLYMER
Inventor: NAKAGAWA YOSHIKI (JP); ONO SHIGEKI (JP); Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND (JP)
(+2)
EC: C08F290/04; C08F290/04C; (+2) IPC: C08F290/04; C08F8/00; C08F290/06 (+8)
Publication info: DE69935259T T2 - 2007-10-25
- 5 PROCESS FOR PRODUCING BRANCHED POLYMER AND POLYMER
Inventor: NAKAGAWA YOSHIKI (JP); ONO SHIGEKI (JP); Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND (JP)
(+2)
EC: C08F290/04; C08F290/04C; (+2) IPC: C08F290/04; C08F290/06; C08F291/00 (+6)
Publication info: EP1160266 A1 - 2001-12-05
EP1160266 A4 - 2004-03-03
EP1160266 B1 - 2007-02-21
- 6 Process for producing crosslinked polymer and polymer
Inventor: NAKAGAWA YOSHIKI (JP); ONO SHIGEKI (JP); Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND (JP)
(+2)
EC: C08F290/04; C08F299/00 IPC: C08F290/04; C08F8/00; C08F299/00 (+7)
Publication info: EP1686143 A2 - 2006-08-02
EP1686143 A3 - 2006-08-16
- 7 PROCESS FOR PRODUCING BRANCHED POLYMER AND POLYMER
Inventor: Applicant:
EC: C08F290/04; C08F290/04C; (+2) IPC: C08F290/04; C08F290/06; C08F291/00 (+8)
Publication info: JP3990110B2 B2 - 2007-10-10
- 8 No title available
Inventor: Applicant:
EC: IPC: C08F290/04; C08F299/00; C08F290/00 (+1)
Publication info: JP2007254758 A - 2007-10-04
- 9 Process for producing branched polymer and polymer
Inventor: NAKAGAWA YOSHIKI (JP); ONO SHIGEKI (JP); Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND (JP)
(+2)
EC: C08F290/04; C08F290/04C; (+2) IPC: C08F290/04; C08F290/06; C08F291/00 (+3)
Publication info: US6979716 B1 - 2005-12-27 添付しています
- 10 Process for producing branched polymer and polymer
Inventor: NAKAGAWA YOSHIKI (JP); ONO SHIGEKI (JP); Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND (JP)
(+2)
EC: C08F290/04; C08F290/04C; (+2) IPC: C08F20/10; C08F290/04; C08F290/06 (+4)
Publication info: US2006052563 A1 - 2006-03-09
- 11 PROCESS FOR PRODUCING BRANCHED POLYMER AND POLYMER
Inventor: NAKAGAWA YOSHIKI (JP); ONO SHIGEKI (JP); Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND (JP);
(+2) NAKAGAWA YOSHIKI (JP); (+3)
EC: C08F290/04; C08F290/04C; (+2) IPC: C08F290/04; C08F290/06; C08F291/00 (+6)
Publication info: WO9965963 A1 - 1999-12-23

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.